

# 粉末冶金 V-5Cr-5Ti 合金的制备与性能

董鲜峰, 杨维才, 李强, 林波, 曾大鹏, 王锡胜

(中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 以氢化脱氢粉末为原料, 采用冷等静压和真空烧结制备了 V-5Cr-5Ti 合金, 并利用热等静压、热锻和热处理来改善其组织和性能。利用 XRD 衍射仪测定原料及 V-5Cr-5Ti 合金的物相。利用氧氮分析仪、材料试验机、金相显微镜 (OM) 和扫描电镜 (SEM) 等测试了不同状态 V-5Cr-5Ti 合金试样的氧氮含量、力学性能及断口形貌。结果表明: 粉末冶金 V-5Cr-5Ti 合金的相对密度达到 99.8% 以上, 物相组成为单一 bcc 相钒基固溶体。热锻后退火试样的氧含量小于 600  $\mu\text{g/g}$ , 抗拉强度为 490 MPa, 屈服强度为 368 MPa, 延伸率和断面收缩率分别为 28% 和 61.5%, 断口形貌由细小初窝组成。

**关键词:** V-5Cr-5Ti 合金; 氢化-脱氢粉末; 微观组织; 力学性能

中图分类号: TF134

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)09-2628-05

钒合金由于具有优良的抗中子辐照稳定性、低活化特性、抗氢脆性、耐液态金属腐蚀、高温强度、高传热率、低热膨胀性等<sup>[1,2]</sup>特点, 在聚变反应堆的第一壁、包层和偏滤器等结构设计中, 以及在航空航天、高温领域<sup>[3,4]</sup>都具有广阔的应用前景。在国际科技合作计划“国际热核聚变实验堆”(international thermonuclear experimental reactor, ITER)的推动下, 钒合金的研究取得了显著进展, 并集中在成分范围 4%~5%Cr 和 4%~5%Ti 的固溶强化合金<sup>[5]</sup>研究。

目前国内外钒合金制备方法主要有熔炼工艺及粉末冶金工艺<sup>[4-12]</sup>。钒合金的熔炼法制备在美、欧、俄等国家已经研究多年, 技术上较为成熟<sup>[9-11]</sup>; 近年来在日本有人从事钒合金粉末冶金法制备相关的研究, 也获得了性能较为优异的钒合金材料<sup>[12]</sup>。熔炼法制备工艺过程中对化学组元控制难度大 (尤其是对铬含量精确控制难度较大, 因为高温下铬的饱和蒸气压较高, 熔炼过程中极易损失)<sup>[8]</sup>, 所获铸坯组织粗大, 力学性能较差, 一般需要复杂的形变处理以细化微观组织结构、改善力学性能。过于繁琐的形变加工过程使得熔炼法制备的钒合金中碳、氮、氧等杂质含量的控制较为困难, 产品质量波动较大, 材料利用率低, 成本较高<sup>[4-8]</sup>。粉末冶金工艺可以获得化学组分精确、微观组织细化、性能稳定的各向同性的合金材料, 同时因为采用近净成形技术路线, 在产品加工过程中材料利用率高, 性能稳定, 生产成本较熔炼法低。

本研究利用钒和钛的吸氢特性, 采用氢化脱氢工艺制备高纯粉末原料, 结合压制、烧结及热锻处理制备 V-5Cr-5Ti 合金, 分析制备过程中合金的组织及性能变化

规律, 探索高性能 V-5Cr-5Ti 合金粉末冶金制备工艺的可行性。

## 1 实验

粉末原材料粒度及氧、氮含量如表 1 所示。首先采用氢化法制取氢化钒、氢化钛粉末, 将氢化钒粉、氢化钛粉与铬粉按质量比为 90:5:5 进行配料, 原料称重在梅特勒 XP8002S 上进行。采用高能球磨法制备混合料, 球磨时间 4 h, 转速 300 r/min, 球料比为 6:1, 磨球为钨球。

氢化物混合料经 700  $^{\circ}\text{C}$ ,  $1 \times 10^{-3}$  Pa 条件下保温 3 h 脱氢处理后装入棒状软模, 然后在冷等静压机中进行压制成型, 加压至 150 MPa, 保压 10 min 制成  $\Phi 50$  mm 的棒状压坯; 然后将冷压坯在真空烧结炉中加热至 1500  $^{\circ}\text{C}$  烧结 2 h, 烧结过程中真空度优于  $5 \times 10^{-3}$  Pa; 烧结后的试样在热等静压机内进行热等静压致密化处理, 压制

表 1 粉末原材料粒度及氧、氮含量

Table 1 Data of powder raw materials

Materials	Particle size/ $\mu\text{m}$	w(O)/ $\mu\text{g g}^{-1}$	w(N)/ $\mu\text{g g}^{-1}$
Hydrogenated vanadium powder	38	500	1700
Hydrogenated titanium powder	18	440	3700
Chromium powder	75	1000	200
Hydrogenated mixed powder	18	570	2170

收稿日期: 2016-09-01

作者简介: 董鲜峰, 男, 1982 年生, 博士, 高级工程师, 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900, 电话: 0816-3626990, E-mail: dongxianfeng@163.com

Dehydrogenated mixed powder	18	600	256
-----------------------------	----	-----	-----

温度 1100 °C，压力 (100±5) MPa，时间 2 h，传压介质为氩气。热等静压后的棒状试样采用热锻处理，锻造温度为 800 °C，总变形率为 50%。热锻试样退火温度为 900 °C，保温时间 2 h。

采用日本理学 D/Max-2500PC 型 X 射线衍射仪分析粉末原料及合金的物相。仪器工作参数：阳极靶材 Cu Kα1 辐射波长 0.154 056 nm，扫描角度 30°~90°。

采用 LS13-320 型激光衍射粒度分析仪分析粉末粒度，采用 TC-306 型氮/氧分析仪测定氧元素含量，采用 DH603 型氢分析仪测定氢元素含量，采用排水法在 TG320 电子天平上测量试样密度。按国家标准 GB/T 228-2002 在 CMT5105 电子万能材料试验机上测试试样室温拉伸性能，试样均为标距 25 mm，直径 5 mm 的圆柱拉伸试样。试验温度 19 °C，相对湿度 67%，加载速度 0.4 mm/min。采用 Olympus GX71 型倒置式金相显微镜分析试样显微组织。采用 FEI SIRION200 扫描电子显微镜分析试样断口形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 及化学成分

图 1 为不同粉末及氢化脱氢粉末所制 V-5Cr-5Ti 合金的 XRD 图谱。由图 1 可以看出：氢化钒粉末的物相组成为  $VH_{0.81}$ ，而非饱和的  $VH_2$ ；氢化钛粉末的物相组成为  $TiH_{1.92}$ ，已接近饱和；氢化粉末混合料则由  $VH_{0.81}$ 、 $TiH_{1.92}$  和 Cr 组成；经 700 °C 脱氢后，混合料的物相组成为 V、 $V_2H$ 、Ti 和 Cr。上述结果表明，与钛相比，钒的吸放氢效果较差，氢化钒粉中的氢在 700 °C， $1 \times 10^{-3}$  Pa 真空条件下难以完全脱除，这主要是与钒氢化物的平衡分解压有关，由于  $VH_2$  在室温下的平衡分解压为 0.3 MPa，室温下不太稳定，易于向 VH 等不饱和氢化物转化；而  $V_2H$  的平衡分解压仅为 0.1 Pa，相对稳定，不易分解。因此，以钒的脱氢粉末为原料进行钒合金烧结时还需在烧结过程中进行脱氢工艺的处理，以便于氢元素的完全脱除。图 1 还显示，经 1500 °C，2 h 烧结后所得 V-5Cr-5Ti 合金为单一 bcc 相钒基固溶体，表明所制钒合金中铬、钛与钒的固溶度较好。烧结后所制 V-5Cr-5Ti 合金的主要化学成分见表 2，合金中的铬、钛元素含量分别在 4.7%~5.1% 和 4.8%~5.1%（质量分数）范围内，与真空熔炼<sup>[8]</sup>V-5Cr-5Ti 合金中的铬钛元素含量（Cr: 4.63%~5.46%，Ti: 4.69%~4.99%）相比，成分偏析较低，元素含量控制更为精确。此外，烧结后合金中的氧、氮、氢和碳含量分别为 570，23，7 和 110 μg/g，表明烧结过程中没有引起氧含量的增加，并且在真空高温烧结过程存在脱氢、脱氮行为，从而氢、氮含量进一

步降低。

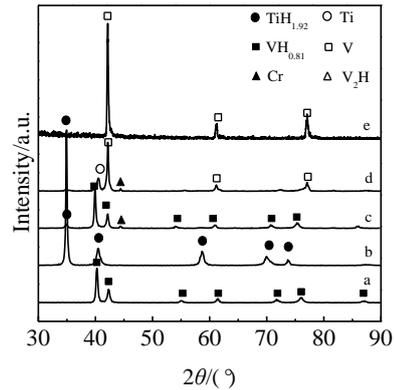


图 1 不同粉末及 V-5Cr-5Ti 合金的 XRD 图谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns of V-5Cr-5Ti alloy and powder materials (a- hydrogenated vanadium powder, b- hydrogenated titanium powder, c- hydrogenated mixed powder, d- dehydrogenated mixed powder, and e- V-5Cr-5Ti alloy)

表 2 粉末冶金 V-5Cr-5Ti 合金的化学成分

w(Cr)/%	w(Ti)/%	w(O)/μg g <sup>-1</sup>	w(H)/μg g <sup>-1</sup>	w(C)/μg g <sup>-1</sup>	w(N)/μg g <sup>-1</sup>
4.7~5.1	4.8~5.1	570	7	110	23

### 2.2 显微组织

图 2 为不同状态 V-5Cr-5Ti 合金的金相照片。由图 2a 可见：经 1500 °C，2 h 烧结后，显微组织主要由单一 α-固溶体区、条状第二相以及较多孔隙组成，晶粒组织细小，平均尺寸小于 40 μm，密度为 5.78 g/cm<sup>3</sup>，相对密度约为 95.5%。烧结试样经 1100 °C，2 h 热等静压致密化处理后（图 2b），孔隙基本消除，但显微组织中依然存在粗大的条状第二相，晶粒尺寸发生轻微合并长大，平均尺寸约 60 μm，测试密度 6.05 g/cm<sup>3</sup>，相对密度高达 99.8% 以上，说明热等静压致密化效果很好。经 800 °C 锻造后，显微组织（图 2c）中出现扁平状晶粒，晶粒尺寸有所长大，平均尺寸约 100 μm。此外，和图 2b 比较，经高温热锻后合金中的第二相发生了显著的变化，热等静压样品中的条状第二相已完全消失，转变为均匀细小的点状第二相。经 900 °C 退火处理后（图 2d），晶粒内部发生了新晶粒的形核和长大，显微组织呈现再结晶特征，由扁平状晶粒转变为等轴晶粒。上述结果表明，钒合金在较低温度即可发生再结晶，本实验在 800 °C 热锻处理时，即发生了一定程度的再结晶，使晶粒发生了长大，从而未能实现细化晶粒的目的。因此，要通过热锻处理来细化钒合金晶粒还需对热锻工艺进行进一步研究

或者在再结晶温度以下对其进行形变处理。

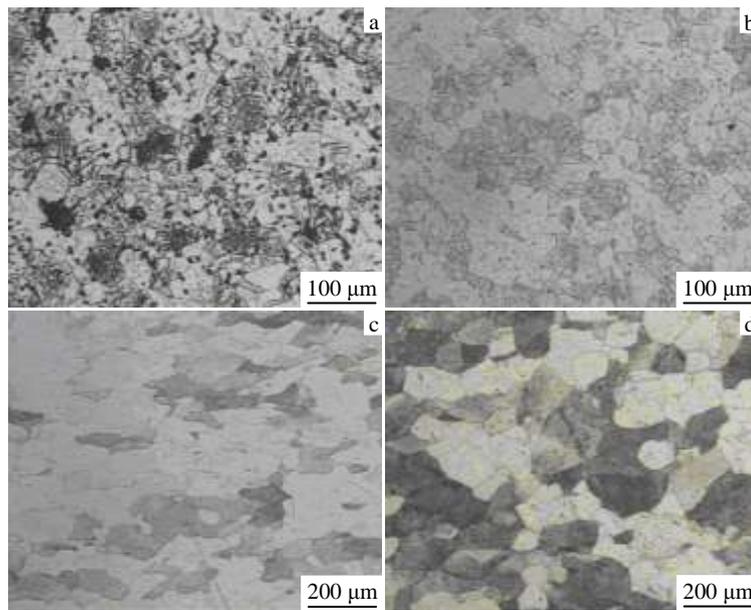


图 2 不同状态 V-5Cr-5Ti 合金的金相照片

Fig.2 OM microstructures of V-5Cr-5Ti PM alloy in different states: (a) as-sintered, (b) as-HIP, (c) hot forging, and (d) annealed

### 2.3 力学性能

图 3 为不同状态 V-5Cr-5Ti 合金的应力-应变曲线，表 3 为不同处理状态 V-5Cr-5Ti 合金的室温力学性能数据。结合图 3 和表 3 可知：经热等静压及热处理后样品的室温抗拉伸强度较低 ( $\sigma_b=449$  MPa,  $\sigma_{0.2}=291$  MPa)，塑性也比较差 ( $\delta=24.7\%$ ,  $\Psi=37.5\%$ )。经热锻处理后，合金强度大幅提高，抗拉强度提高到 587 MPa，屈服强度提高到 509 MPa；同时断面收缩率也得到提升，由 37.5% 提高到 61.5%。这主要由于热锻处理后得到纤维状组织并且条状第二相被破碎呈点状，使合金强度增加，径向变形所受到的阻力减小。热锻样品经 900 °C 退火后，强度有所降低，但塑性显著提高，抗拉强度和屈服强度分别降低到 490 和 368 MPa，延伸率和断面收缩率分别提高到 28% 和 61.5%。与文献[8]报道的经两次真空电弧熔炼(VAR)+热锻+温轧+退火工艺处理的 V-5Cr-5Ti 合金的室温力学性能相比（数据见表 3），粉末冶金钒合金的抗拉强度和屈服强度均高于熔炼钒合金，延伸率和断面收缩率略低于熔炼钒合金。

### 2.4 断口形貌

图 4 为热等静压和热锻试样经 900 °C 退火后拉伸试样的断口形貌照片。从图 4 可以看出，2 种试样的拉伸断裂特征有较大差别。热等静压退火试样断口（图 4a、图 4b）较为平整，断裂前的颈缩较小，断裂特征以韧窝为主，显示出一定塑性，但断口内有大量尺寸在 10~100 μm 范围内的条状二次断口存在。这是因为热等静压合

金晶粒内存在的条状第二相，在受到拉伸外力的作用后，

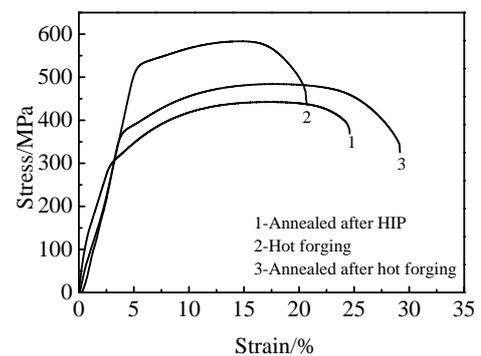


图 3 不同状态 V-5Cr-5Ti 合金的应力-应变曲线

Fig.3 Stress-strain curves of V-5Cr-5Ti alloy in different states

表 3 不同状态 V-5Cr-5Ti 合金的拉伸性能数据

Table 3 Tensile properties of V-5Cr-5Ti alloy with different states

Treatment states	$\sigma_b$ / MPa	$\sigma_{0.2}$ / MPa	$\delta$ / %	$\Psi$ / %	$\rho$ / $g\ cm^{-3}$	$w(O)$ / $\mu g\ g^{-1}$	$w(N)$ / $\mu g\ g^{-1}$
Annealed after HIP	449	291	24.7	37.5	6.05	570	22
Hot forging	587	509	17.4	51.5	6.05	578	20
Annealed after hot forging	490	368	28	61.5	6.05	552	23
VAR+forging+rolling <sup>[8]</sup>	449	356	31.5	71.5	-	-	-

这些条状第二相作为裂纹源, 形成二次断口, 造成塑性严重下降。从热锻退火钒合金断口形貌 (图 4c、图 4d)

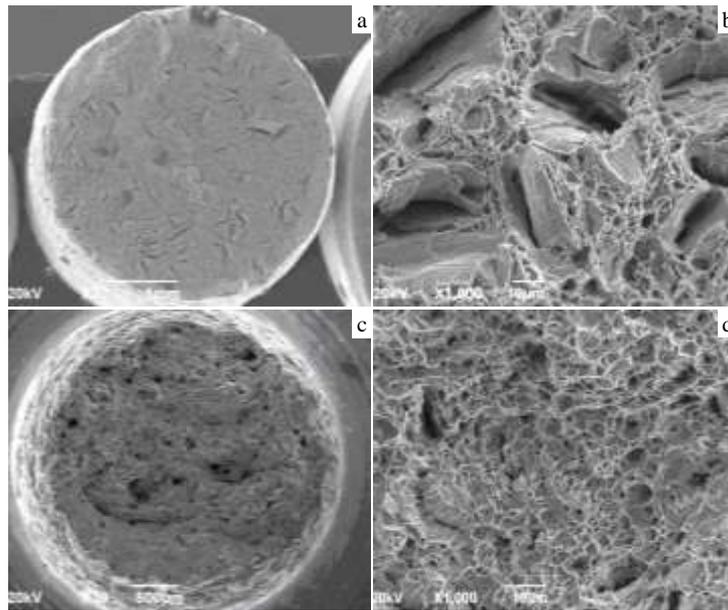


图4 不同状态 V-5Cr-5Ti 合金的断口形貌

Fig.4 Fracture morphologies of V-5Cr-5Ti PM alloy in different states: (a, b) annealed after HIP; (c, d) annealed after hot forging

上可以看到, 试样断裂前发生了明显颈缩, 断口主要由均匀的等轴韧窝组成, 且等轴韧窝较小, 深度较大, 说明合金的塑性良好。从断口变化上也可以看出, 热锻处理消除了热等静压合金样品中粗大条状第二相的影响, 改善了合金的组织, 使综合力学性能得到显著提高。

### 3 结 论

1) 采用真空烧结+热等静压+热锻的复合工艺所制备的 V-5Cr-5Ti 合金的相对密度达 99.8% 以上, 相组成为单一 bcc 相钒基固溶体, 合金成分均匀。

2) 经热等静压及退火处理后, 钒合金中的孔隙基本消除, 显微组织由  $\alpha$ -固溶体区和条状第二相组成, 但第二相依然比较粗大; 再经热锻及退火处理后, 显微组织中的第二相形状转为细小均匀的点状。

3) 所制备的 V-5Cr-5Ti 合金力学性能优异, 可达到铸态钒合金经锻造轧制处理的水平, 表明采用粉末冶金法制备性能良好的 V-5Cr-5Ti 合金具有可行性, 同时利用热锻处理工艺还可实现粉末冶金钒合金构件的近净成形。

#### 参考文献 References

[1] Sato S, Tanaka T, Hori J *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 329-333: 1648

- [2] Markovskij D V, Forrest R A, Kovalchuk V D *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2001, 58-59: 591
- [3] Smith D L, Chung H M, Loomis B A *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 1996, 233-237: 356
- [4] Chung H M, Loomis B A, Smith D L. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1996, 239: 139
- [5] Kurtz R J, Abe K, Chernov V M *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 329-333: 47
- [6] Kohyama A. *Materials Transactions*[J], 2005, 46(3): 384
- [7] Potapenko M M, Drobishev V A, Filkin V Y *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 1996, 233-237: 438
- [8] Wang Zhigang(王志刚), Li Yufei(李鱼飞), Wang Zhenhong(王震宏) *et al. Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2011, 31(5): 410
- [9] Chuto T, Satou M, Hasegawa A *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2002, 307-311: 555
- [10] Kuwabara T, Kurishita H, Hasegawa M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 417(1-2): 16
- [11] Kurishita H, Oda S, Kobayashi S *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2007, 367-370: 848
- [12] Kurishita H, Kuwabara T, Hasegawa M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 433(1-2): 32

## Preparation and Properties of Powder Metallurgical V-5Cr-5Ti Alloy

Dong Xianfeng, Yang Weicai, Li Qiang, Lin Bo, Zeng Dapeng, Wang Xisheng

(China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** V-5Cr-5Ti alloy was prepared from vacuum sintering hydrogenation dehydrogenization powder by cold isostatic pressing (CIP). Hot isostatic pressing (HIP), hot forging and heat treatment were subsequently used to improve the microstructure and properties of V-5Cr-5Ti alloy. The phase composition of raw materials and V-5Cr-5Ti alloy was characterized by XRD. The content of oxygen and nitrogen of V-5Cr-5Ti alloy was tested. Microstructures and mechanical properties of V-5Cr-5Ti alloy were investigated by OM, SEM and mechanical property tester. The results show that the relative density of the powder metallurgy (PM) V-5Cr-5Ti alloy is as high as 99.8%. V-5Cr-5Ti alloy consists of single bcc phase vanadium alloy solid solution. The oxygen mass percent of V-5Cr-5Ti alloy annealed after hot forging is less than 600  $\mu\text{g/g}$ , the tensile strength is 490 MPa, yield strength is 368 MPa, and the elongation and reduction of area are 28% and 61.5%, respectively. The fracture morphology is composed of fine ductile dimples.

**Key words:** V-5Cr-5Ti alloy; hydrogenation dehydrogenization powder; microstructures; mechanical properties

---

Corresponding author: Dong Xianfeng, Ph. D., Senior Engineer, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, P. R. China, Tel: 0086-816-3626990, E-mail: dongxianfeng@163.com